

СИЛАНТЬЕВ МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

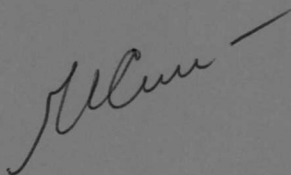
**КИСЛОРОД КАК РЕГУЛЯТОР ДЛИНЫ ПЕРВИЧНОЙ
ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ
ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Черноголовка – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики РАН

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Курочкин Сергей Александрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент
Черникова Елена Вячеславовна
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, доцент кафедры высокомолекулярных соединений

доктор химических наук, профессор
Плисс Евгений Моисеевич
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, факультет биологии и экологии, г. Ярославль, зав. кафедрой общей и физической химии

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000785594

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Защита состоится «21» ноября 2012 года в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Н.Н. Семенова, д. 1, корпус общего назначения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН

Автореферат разослан «19» октября 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор химических наук

Джабиев Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современные научные исследования в области макромолекулярного дизайна ориентированы на создание новых полимерных материалов на основе существующей сырьевой базы, в частности, за счет изменения архитектуры макромолекул от линейной до разветвленной, высокоразветвленной или дендритоподобной. Высокоразветвленные полимеры (ВРП) и дендримеры характеризуются высокой локальной концентрацией функциональных групп, низкой вязкостью их растворов и расплавов по сравнению с линейными аналогами той же молекулярной массы (ММ), что открывает новые области применения известных высокомолекулярных соединений. Основным препятствием к широкому распространению дендримеров служит многостадийность и сложность их синтеза. В настоящее время активно развиваются одностадийные способы синтеза разветвленных и высокоразветвленных полимеров, имеющих менее регулярную структуру, но обладающих схожими с дендримерами свойствами.

Основными преимуществами способов синтеза ВРП, основанных на трехмерной радикальной полимеризации (ТРП), являются высокая управляемость процессом и большой выбор различных мономеров, производящихся в промышленных масштабах. Однако проведение ТРП в обычных условиях приводит к образованию сетчатого полимера при конверсиях менее 1%. Для того, чтобы увеличить значение критической конверсии гелеобразования (C_g), прибегают к использованию добавок, регулирующих рост материальной цепи. В качестве последних используют агенты передачи цепи - высшие алкилмеркаптаны (Sherrington D.C., 2000), агенты «живой» полимеризации - свободные нитроксильные радикалы (Fréchet J.M.J., 1995), органические комплексы меди (Matyjaszewski K., 2012), тиокарбонаты (Zhang C., 2011) и др. Для подавления гелеобразования необходимо использовать высокие концентрации таких добавок, что увеличивает стоимость синтезируемых полимеров и ограничивает сферу их применения, поскольку эти добавки входят в структуру полимерной цепи. Поэтому актуальной задачей остается поиск и разработка новых способов синтеза ВРП, в которых применяются не только недорогие крупнотоннажные мономеры, но и недорогой реагент, ограничивающий рост материальной цепи.

Цели и задачи работы. Целью настоящей работы является исследование нового подхода к синтезу ВРП, основанного на ТРП, в котором в качестве агента, ограничивающего рост материальной цепи, используется растворенный в реакционной массе кислород. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Изучить влияние скорости барботирования кислорода (V_{O_2}) и концентрации инициатора на кинетику окислительной гомополимеризации стирола (Ст);
- Изучить изменение молекулярно-массового распределения (ММР), элементного состава и термической стабильности полученных линейных полимеров по ходу полимеризации при различных условиях синтеза;

- На основе полученных экспериментальных данных и известных из литературы представлений о механизме окислительной полимеризации Ст создать математическую модель процесса, позволяющую прогнозировать результаты синтеза при варьировании условий;
- Используя математическую модель окислительной полимеризации Ст, оценить изменение концентрации кислорода в жидкой фазе ($[O_2]$) по ходу процесса при различных условиях синтеза;
- На основе совокупности данных, полученных экспериментально и с помощью математического моделирования процесса, определить оптимальные условия получения и синтезировать ВРП с низким содержанием пероксидных групп;
- Оценить разветвленность и массовую долю высокоразветвленной фракции в полученных полимерах.

Научная новизна работы. Впервые изучена кинетика окислительной полимеризации Ст, а также трехмерной радикальной сополимеризации Ст и дивинилбензола (ДВБ) в присутствии кислорода при $T = 95^\circ\text{C}$ до глубоких конверсий мономеров. Установлены условия, при которых возможно проведение процесса без гелеобразования вплоть до полного исчерпания мономеров, а также условия гелеобразования и величины критической конверсии гелеобразования.

Впервые методом ТРП в присутствии кислорода целенаправленно синтезированы разветвленные и высокоразветвленные полимеры. Изучено влияние V_{O_2} , концентрации инициатора на состав и свойства образующихся полимеров. Установлено, что, варьируя V_{O_2} и концентрацию инициатора, можно получать поли(олиго)меры с молекулярной массой $M_n = 1800 - 223000$.

Экспериментально показано, что полимеры, полученные вблизи геле-точки, содержат около 30 мас.% высокоразветвленных макромолекул, состоящих из семи и более первичных полимерных цепей (ППЦ).

Практическая значимость работы. Показано, что синтез высокоразветвленных полимеров возможен на основе широкодоступных виниловых мономеров и кислорода, ограничивающего рост материальной цепи, что открывает новые возможности для макромолекулярного дизайна и позволяет избежать использования дорогостоящих и токсичных регуляторов роста полимерной цепи. Полученные полимеры могут быть использованы в качестве компонентов энергоемких материалов, макроинициаторов, регуляторов вязкости и адгезивов. Кроме того, они могут быть использованы для получения разветвленных блок-сополимеров.

Автор выносит на защиту:

- разработанный способ синтеза разветвленных полимеров методом ТРП в присутствии кислорода;
- экспериментальные результаты исследования кинетики окислительной полимеризации Ст, а также окислительной сополимеризации Ст и ДВБ;

- экспериментальные результаты исследования состава и структуры линейных и разветвленных полимеров, полученных окислительной полимеризацией;
- математическую модель процесса окислительной полимеризации Ст.

Личный вклад автора. Автором проведены синтезы линейных, разветвленных и высокоразветвленных полимеров радикальной полимеризацией в присутствии кислорода и изучена кинетика процесса. Автором получены ИК-спектры синтезированных полимеров, обобщены и интерпретированы данные, полученные с помощью ИК-спектроскопии, эксклюзионной хроматографии (ЭХ), элементного и термогравиметрического анализов. Автор принимал активное участие в обсуждении и развитии работы. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определены к.х.н. Е. О. Перепеличиной при непосредственном участии автора, определение остаточной ненасыщенности проведено А. А. Батуриной. Элементный и термогравиметрический анализы проведены в аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН Г. В. Гусевой и Л. Н. Блиновой. В обсуждении полученных результатов и подготовке материалов работы к публикации принимали участие научный руководитель к.х.н. С. А. Курочкин и к.х.н. В. П. Грачев.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2009» (Москва, 2009), XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2009), X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2009» (Волгоград, 2009), XVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2010» (Москва, 2010), V Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2010» (Москва, 2010), XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2010), XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2011» (Москва, 2011), Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2011), XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2012» (Москва, 2012). Доклады по материалам работы неоднократно отмечались премиями на конкурсах молодых ученых. В 13-м Конкурсе научных работ молодых ученых ИПХФ РАН отмечена III премией им. С.М. Батурина.

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, из них одна статья в журнале, рекомендованном ВАК РФ, 4 статьи в рецензируемых сборниках статей и 10 тезисов докладов конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 161 странице, содержит 44 рисунка и 13 таблиц. Работа состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, основные результаты исследования и их обсуждение, а также заключения, выводов, списка литературы, содержащего ссылки на 207 источников, и 1 приложения.

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН, где входила в план научно исследовательских работ Лаборатории радикальной полимеризации, при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32543-а), Федерального агентства по науке и инновациям (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» гос. контракт № 02.740.11.0263) и Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (договор № 16.120.11.2626-МК).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы основные цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы. Кроме того, отражены личный вклад автора в развитие работы, апробация работы и структура диссертации.

Глава 1 – литературный обзор – разделена на три основные части. Первая часть посвящена ВРП. В ней дана классификация способов синтеза ВРП по механизму (ступенчатому или цепному) реакций, лежащих в их основе. Основное внимание уделено способам синтеза методами ТРП. Рассмотрены достоинства и недостатки существующих способов синтеза ВРП, а также возможность их применения в различных областях науки и техники. Во второй части обобщены данные о полимеризации виниловых мономеров (Ст, метилметакрилат и др.) в присутствии кислорода. Кроме того, рассматривается влияние кислорода на различные стадии полимеризации (окислительно-восстановительные реакции инициирования, влияние на активность катализатора и др.). Третья часть посвящена анализу существующих методов определения $[O_2]$ в органических средах. Наиболее перспективный метод определения $[O_2]$ основан на явлении гашения люминесценции. Однако в настоящее время не существует коммерческих приборов, позволяющих измерять текущую $[O_2]$ в органических средах и при высоких температурах. На основе данных, обобщенных в литературном обзоре, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

В **Главе 2** – экспериментальной части – описаны объекты исследования (мономеры – Ст, дивинилбензол технический (ДВБ_т), - смесь 80 мас.% изомеров ДВБ и 20 мас.% этилвинилбензола (ЭВБ); инициатор - 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН); растворители – о-кислол, н-гептан), методики проведения окислительной полимеризации и определения конверсии мономеров гравиметрическим методом. Кроме того, описаны методы исследования: ЭХ (гель-хроматограф «Waters Alliance GPCV 2000», оснащенных дифференциальным рефрактометром (RI) ($\lambda = 900$ нм) и детектором многоугольного светорассеяния (MALLS) DAWN HELEOS II Wyatt, 18 углов рассеяния ($\lambda = 658$ нм)); ИК-спектроскопия (Фурье-спектрометр α -Bruker); термогравиметрический анализ (ТГА) (синхронный термический анализатор STA 409C Luxx NETZSCH, сопряженный с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos, позволяющим

регистрировать масс-спектры летучих продуктов деструкции), элементный анализ (CHNS-элементный анализатор «Vario cube» Elementar), озонолиз (АДС-4М).

Глава 3 – результаты и их обсуждение – состоит из трех частей. Первая часть посвящена исследованию радикальной сополимеризации Ст и ДВБ при высоких скоростях барботирования кислорода ($V_{O_2} \approx 0.46$ М/мин)¹, изучению кинетики процесса и свойств образующихся ВРП. Во второй части рассматривается радикальная полимеризация Ст при значительно меньших скоростях барботирования кислорода $V_{O_2} = (6.0 - 62.4) \times 10^{-3}$ М/мин и различных начальных концентрациях инициатора ($[АИБН]_0 = 0.01, 0.05$ и 0.1 М). Третья часть посвящена окислительной сополимеризации Ст и ДВБ в условиях, позволяющих получать высокомолекулярные полимеры с низким содержанием пероксидных групп. Изучена структура и состав полученных полимеров.

3.1 Соплимеризация стирола и дивинилбензола при высоких скоростях барботирования кислорода

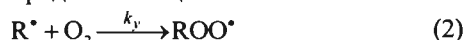
Кислород в основном электронном состоянии является бирадикалом, поскольку имеет два электрона с параллельными спинами на разрыхляющих молекулярных орбиталях. Поэтому константа скорости реакции кислорода с углеродцентрированным радикалом ($k_y = 10^7 - 10^9$ л/моль с) соизмерима с константой скорости реакции бимолекулярного обрыва цепи. В случае радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии кислорода $[O_2] = 10^{-3} - 10^{-2}$ М рост полимерной цепи происходит преимущественно на пероксильных радикалах (реакция 4, схема 1), поскольку углерод-центрированные радикалы реагируют с кислородом (реакция 2, схема 1) намного быстрее, чем с мономером (реакция 3, схема 1). В результате образуется чередующийся сополимер мономера и кислорода – полипероксид. Длина материальной цепи полипероксида на 1- 1.5 порядка меньше длины кинетической цепи, что обусловлено протеканием реакций передачи цепи пероксильным радикалом на углеводороды (реакция 5, схема 1). Именно протекание этой реакции позволяет регулировать длину материальной цепи. С

Схема 1. Механизм окислительной полимеризации

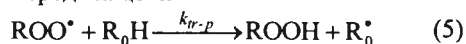
Иницирование цепи



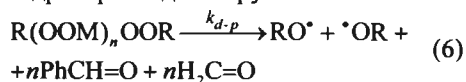
Продолжение цепи



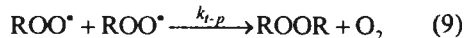
Передача цепи



Распад пероксидных и гидропероксидных групп



Обрыв цепи



¹ Здесь и далее V_{O_2} – скорость барботирования кислорода, отнесенная к объему реакционной смеси (0.15 л).

уменьшением $[O_2]$ увеличивается вклад реакции 3 (схема 1), что приводит к появлению в составе полимерной цепи блоков из нескольких звеньев мономера. В отсутствии кислорода образуется гомополимер по реакциям 1, 3, 7 (схема 1).

Поскольку наибольшего уменьшения длины первичных полимерных цепей стоит ожидать при концентрации кислорода близкой к концентрации O_2 в его насыщенном растворе, то на начальном этапе работы была изучена окислительная сополимеризация Ст и ДВБ при высоких скоростях барботирования кислорода ($V_{O_2} \approx 0.46$ М/мин).

3.1.1 Кинетика сополимеризации стирола и дивинилбензола при высоких скоростях барботирования кислорода

Радикальную полимеризацию, инициированную АИБН, в присутствии растворенного кислорода проводили при разном соотношении моновинильных M_1 (Ст и ЭВБ, содержащийся в ДВБ₁) и дивинильных мономеров M_2 (изомеры ДВБ, содержащиеся в ДВБ₂) и $V_{O_2} = 0.42$ и 0.51 М/мин (табл. 1). При этом начальное содержание мономеров в смеси всегда составляло 41 мас.%. Конечная степень превращения (при времени синтеза $t_{кон} = 300$ мин) относительно исходных мономеров в большинстве случаев превышает 1. Это связано с тем, что при расчете степени превращения S учитывается только массовая доля мономеров в исходной смеси, а образующийся полимер кроме мономерных звеньев содержит атомы кислорода и, поскольку в реакции передачи цепи участвует растворитель о-ксилол, еще и фрагменты растворителя на концах ППЦ.

Таблица 1. Начальные условия синтеза, средние приведенные скорости сополимеризации при $t = 15-60$ мин $(R_p/[M])_1$ и конечные конверсии мономеров S при времени $t_{кон}$. $[АИБН]_0 = 0.01$ М. $T = 95^\circ C$.

№	V_{O_2} , М/мин	$[M_2]_0/[M_1]_0$	$t_{кон}$, мин	S	Гель	$(R_p/[M])_1 \times 10^3$, мин ⁻¹
1	0.42	0/100	300	0.78	нет	3.8
2		56/100	300	1.21	нет	6.6
3		87/100	300	1.33	нет	7.7
4		104/100	300	1.53	нет	7.2
5		131/100	150	—	да	7.6
6	0.51	0/100	300	0.68	нет	3.4
7		61/100	300	1.22	нет	9.0
8		78/100	300	1.25	нет	10.4
9		104/100	300	1.36	нет	9.4
10		124/100	300	1.41	нет	9.9
11		180/100	125	0.72	нет	8.5
12		180/100	150	—	да	8.5

Из кинетических кривых радикальной сополимеризации Ст и ДВБ в присутствии кислорода (рис. 1а и 2а) видно, что при добавлении ДВБ скорость полимеризации увеличивается. Из анаморфоз кинетических кривых на

начальном участке (рис. 1б и 2б) были определены средние приведенные скорости полимеризации ($R_p/[M]$)₁ (табл. 1).

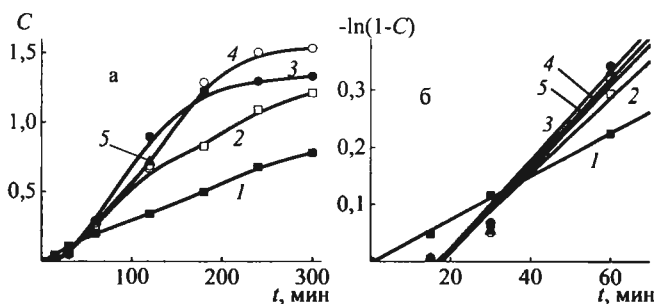


Рис. 1. Кинетические кривые (а) окислительной сополимеризации Ст и ДВБ $[M_2]_0/[M_1]_0 = 0/100$ (1), 56/100 (2), 87/100 (3), 104/100 (4) и 131/100 (5) и их анаморфозы (б). $V_{O_2} = 0.42$ М/мин, $[AIBN]_0 = 0.01$ М, $T = 95^\circ\text{C}$.

При добавлении ДВБ приведенная скорость полимеризации увеличивается в несколько раз в зависимости от V_{O_2} . Поскольку во всех случаях массовая доля мономерной смеси по отношению ко всему раствору была одинаковой (41 мас.%), то при замене части Ст на ДВБ приведенная скорость сополимеризации, определенная гравиметрическим методом, растет за счет увеличения концентрации двойных связей.

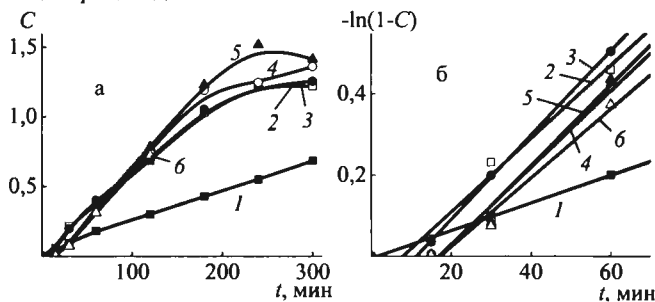


Рис. 2. Кинетические кривые (а) окислительной сополимеризации Ст и ДВБ $[M_2]_0/[M_1]_0 = 0/100$ (1), 61/100 (2), 78/100 (3), 104/100 (4), 124/100 (5) и 180/100 (6) и их анаморфозы (б). $V_{O_2} = 0.51$ М/мин, $[AIBN]_0 = 0.01$ М, $T = 95^\circ\text{C}$.

Добавление даже небольших количеств ДВБ при радикальной полимеризации, протекающей в отсутствие кислорода, приводит к образованию сетчатого полимера уже на ранних стадиях процесса. В условиях опытов № 1 – 4 и 6 – 10 (табл. 1) при добавлении ДВБ наблюдается полное израсходование мономеров без гелеобразования. И только при мольном соотношении $[M_2]_0/[M_1]_0 = 131/100$ (опыт № 5) и 180/100 (опыты № 11, 12) происходит образование нерастворимого сетчатого полимера при конверсии мономеров ~90%. Указанные в опытах №5 и 12 (табл. 1) соотношения $[M_2]_0/[M_1]_0$ являются оптимальными для получения высокоразветвленных полимеров при данных условиях проведения окислительной полимеризации, поскольку ВРП можно

получить только вблизи геле-точки, останавливая процесс при конверсиях чуть меньше C_g , и при этом значение C_g должно быть достаточно высоко, чтобы получить большой выход полимера.

3.1.2 Разветвленные полимеры, полученные при высоких скоростях барботирования кислорода

Молекулярно-массовое распределение

В том случае, когда гелеобразования не наблюдается, образующиеся полимеры имеют низкую ММ ($M_n \sim 1800$, $M_w \sim 12500$) и представляют собой желтоватую медообразную субстанцию. Однако такие полимеры образуются только при временах синтеза 300 мин. При меньших временах окраска образующихся полимеров менее интенсивна и их вязкость выше, в некоторых случаях это твердые стеклообразные вещества. Причина в том, что при полимеризации на глубоких стадиях происходит термо-окислительная деструкция уже образовавшегося полимера.

Известно, что ЭХ с концентрационным детектором в случае разветвленных полимеров дает заниженные значения молекулярных масс, поскольку для калибровки используются линейные полистирольные стандарты. Использование двух детекторов, один из которых определяет концентрацию, а второй – молекулярную массу элюируемого вещества, позволяет вычислить абсолютные значения молекулярных масс разветвленных полимеров. При этом, чем более разветвленный полимер, тем больше различие молекулярных масс, определенных одно- и двухдетекторным методами.

Молекулярные массы полимера, выделенного вблизи геле-точки (опыт № 11, табл. 1), определенные двухдетекторным методом RI+MALLS ($M_n^{LS} = 6700$, $M_w^{LS} = 154000$) в несколько раз выше молекулярных масс, определенных ододетекторным методом RI ($M_n^{RI} = 3200$, $M_w^{RI} = 58900$).

Добавление ДВБ приводит к уширению ММР полимеров и хроматографическая кривая становится полимодальной (рис. 3а). Фактически это является подтверждением того, что в присутствии ДВБ образуются разветвленные полимеры, поскольку длина ППЦ не должна сильно изменяться с увеличением содержания ДВБ, а появление высокомолекулярных фракций

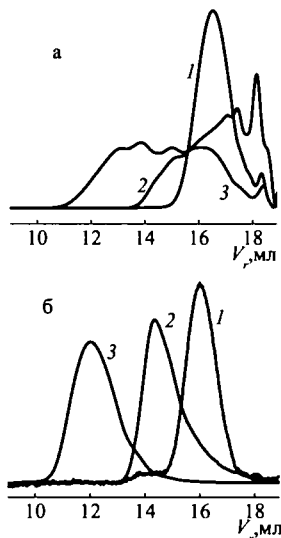


Рис. 3. Хроматографические кривые полимеров, полученных при $V_{O_2} = 0.51$ М/мин, $[M_2]/[M]_0 = 0/100$ (1), $104/100$ (2) и $180/100$ (3), детектируемые RI (а) и MALLS (б). Площади под кривыми нормированы к единице.

в этом случае может быть обусловлено только объединением ППЦ, и чем выше ММ, тем больше степень разветвления макромолекулы. Наличие высокоразветвленных макромолекул в полимерах, полученных в присутствии ДВБ, хорошо демонстрирует хроматографическая кривая, записанная на детекторе многоугольного светорассеяния (рис. 3б). Если у линейного полимера хроматографическая кривая по детектору светорассеяния (кривая 1, рис. 3б) практически совпадает с кривой по рефрактометрическому детектору (кривая 1, рис. 3а), то у полимеров, полученных в присутствии ДВБ, сшивающего ППЦ, ЭХ-кривая по детектору светорассеяния (кривая 2 и 3, рис. 3б) сдвигается по отношению к кривой по рефрактометрическому детектору (кривая 2 и 3, рис. 3а) в сторону меньших времен элюирования, то есть в сторону более высоких ММ, а, следовательно, и большей степени разветвленности макромолекул. Особенно ярко этот сдвиг проявляется у полимера, полученного вблизи гелевой точки (кривые 3, рис. 3).

ИК-спектроскопия, элементный анализ и озонолиз

ИК-спектры полученных полимеров (рис. 4) существенно отличаются от спектров обычного полистирола наличием дополнительных полос поглощения в области валентных колебаний О-Н (3430 см^{-1}) и С=О групп (1700 и 1720 см^{-1}). Кроме того, на спектрах присутствует широкая полоса поглощения с максимумом при 1100 см^{-1} , вероятно обусловленная колебаниями —С—О— связей пероксидных групп.

Элементный анализ полимеров, выделяемых при разных временах синтеза, показывает, что уже с самого начала процесса вне зависимости от V_{O_2} в них содержится около 23 мас.% кислорода. Таким образом, на одно стирольное звено с брутто-формулой C_8H_8 в среднем приходится два атома кислорода, что может соответствовать полипероксиду стирола со структурной формулой $[-C_8H_8-O-O-]_n$.

Содержание «повешенных» двойных связей в разветвленных полимерах, выделенных при времени синтеза 300 мин, составляет $[C=C] = (2.7 - 12.0) \times 10^{-5}$ моль/г. Низкая остаточная ненасыщенность полимерных продуктов обусловлена протеканием реакции практически до полной конверсии по двойным связям. Однако отсутствие разветвляющих функциональных групп в полимере не указывает на образование исключительно циклических структур. Расходование «повешенных» двойных связей происходит при их взаимодействии с радикалами роста чужой или своей макромолекулы. В первом случае образуется узел сшивки двух ППЦ разных макромолекул. Именно этот путь расходования «повешенных» двойных связей проявляется на хроматограммах полимеров в виде пиков и мод в

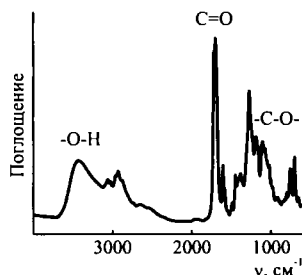


Рис. 4. Типичный ИК-спектр разветвленного полимера, полученного окислительной сополимеризацией Ст и ДВБ.

высокомолекулярной области (рис. 3). Во втором случае образуется цикл, в результате уменьшается количество «подвешенных» двойных связей, но ММ макромолекулы остается прежней. Наверное, в процессе ТРП в присутствии кислорода протекают и реакции циклизации, но они не являются доминирующими.

Термическая стабильность

Из-за наличия в структуре макромолекул пероксидных групп полимерный продукт отличается низкой термической стабильностью, которая была оценена ТГА-методом (рис. 5а, б). Для всех полученных полимеров температура потери 5% массы составляет $T_{5\%} = 125 - 130^\circ\text{C}$. Дифференциальная ТГА-кривая имеет пик разложения при $\sim 145^\circ\text{C}$ (рис. 5б), после которого деструкция полимера продолжается, но не так интенсивно. Пик на дифференциальной ТГА-кривой соответствует экзотермический пик на ДСК-кривой (рис. 5в) и пик на кривой регистрации ионов с $m/z = 30$ (рис. 5г), характеризующий количество формальдегида, выделяющегося при разложении пероксидных групп в составе полимера в соответствии с реакцией 6 (схема 1).

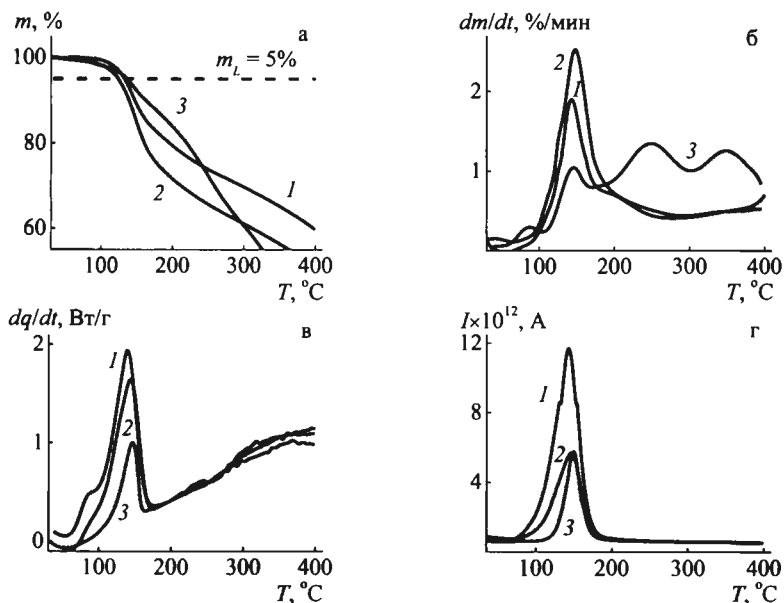


Рис. 5. Интегральные (а) и дифференциальные ТГА-кривые (б), ДСК-кривые (в) и величина ионного тока (г) заряженных частиц с $m/z_e = 30$ (г) в сканирующем режиме для полимера, образующегося при $V_{O_2} = 0.51 \text{ М/мин}$, $[M_2]_0/[M_1]_0 = 104/100$ и $t = 60$ (1), 120 (2) и 300 мин (3). Скорость нагрева 5 град/мин .

Видно, что с увеличением времени синтеза площадь под экзотермическим пиком на ДСК-кривой и пиком на кривой регистрации выделения формальдегида уменьшается, то есть в начале процесса полимерный продукт

содержит большее количество полимерных перекисей, которые распадаются в дальнейшем. Именно с этим связано уменьшение ММ полимеров в ходе синтеза.

В табл. 2 приведены теплоты (Q), выделяющиеся при разложении полученных полимеров. Используя Q и известную из литературных данных энтальпию разложения полипероксида стирола ($\Delta H_{\text{жсп}} = -209$ кДж/моль) было рассчитано содержание пероксидных групп в полученных полимерах ([O-O]). Теоретическое количество пероксидных групп в полистиролпероксиде $[-C_8H_8-O-O-]_n$ равно 7.4×10^{-3} моль/г. Таким образом, из данных табл. 2 следует, что образующиеся при высоких V_{O_2} полимеры содержат в своей структуре значительное количество пероксидных групп.

Таблица 2. Теплота экзотермического пика на ДСК-кривой и содержание пероксидных групп для полимеров, получаемых трехмерной радикальной сополимеризацией Ст и ДВБ в присутствии кислорода в условиях опытов табл. 1.

№	Время синтеза, мин	Q , кДж/г	$[O-O] \times 10^3$, моль/г
4	60	1.02	4.9
	180	0.48	2.3
	300	0.39	1.9
11	60	1.07	5.1
	120	0.88	4.2

Такие разветвленные и высокоразветвленные полимеры благодаря наличию в их структуре пероксидных групп могут найти применение в качестве компонентов отверждающихся составов, в которых они будут играть роль не только инициаторов с высокой плотностью иницирующих групп, но и регуляторов вязкости. Кроме того, они могут быть использованы для создания новых макромолекулярных структур. При распаде пероксидных групп разветвленных полипероксидов в присутствии других виниловых мономеров будут образовываться разветвленные блок-сополимеры.

3.2 Исследование влияния скорости барботирования кислорода и концентрации инициатора на процесс радикальной полимеризации стирола и свойства образующихся полимеров

С практической точки зрения интерес представляют не только реакционноспособные полярные полимеры, содержащие пероксидные, карбонильные и гидроксильные группы, но и неполярные стабильные при хранении и переработке полимеры.

Разумно предположить, что снижение скорости барботирования кислорода позволит получить полимеры, содержащие меньшее количество пероксидных групп. Однако неясно, насколько необходимо уменьшать V_{O_2} , как повлияет изменение других условий на кинетику процесса и свойства образующихся полимеров. Поэтому данный раздел посвящен изучению окислительной полимеризации Ст при $V_{O_2} = (6.0 - 62.4) \times 10^{-3}$ М/мин и $[AIBN]_0 = 0.01 - 0.10$ М, которая выбрана в качестве модельного процесса, позволяющего получить информацию о структуре и свойствах ППЦ.

3.2.1 Кинетика окислительной полимеризации стирола

Кинетические кривые окислительной полимеризации Ст характеризуются изменением скорости полимеризации после ~60 мин (рис. 6 и 7). Наблюдаемая двухстадийность процесса связана с высокой скоростью распада инициатора при температуре синтеза. Период полураспада АИБН при $T = 95^\circ\text{C}$ составляет ~15 мин, поэтому к 60 мин концентрация АИБН уменьшается в 16 раз, а дальнейшая полимеризация продолжается за счет распада пероксидных и гидропероксидных групп.

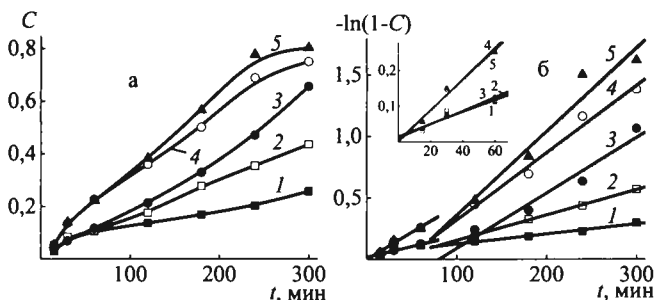


Рис. 6. Кинетические кривые (а) окислительной полимеризации Ст при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2), 12.6 (3), 33.6 (4) и 62.4 М/мин (5) и их анаморфозы (б). $[АИБН]_0 = 0.01 \text{ М}$. $T = 95^\circ\text{C}$.

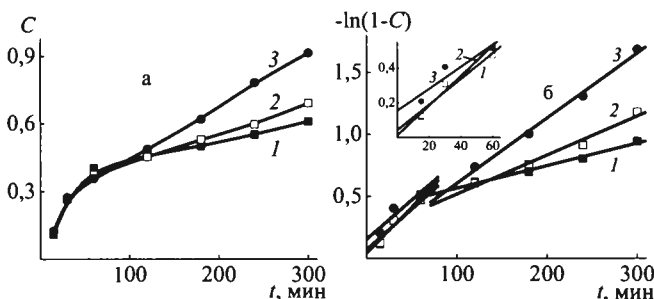


Рис. 7. Кинетические кривые (а) окислительной полимеризации Ст при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2), и 62.4 М/мин (3) и их анаморфозы (б). $[АИБН]_0 = 0.05 \text{ М}$. $T = 95^\circ\text{C}$.

Из анаморфоз кинетических кривых (рис. 6б и 7б) были определены средние приведенные скорости полимеризации на первой $(R_p/[M])_1$ и второй $(R_p/[M])_2$ стадиях процесса. Из данных табл. 3 видно, что увеличение V_{O_2} практически не влияет на скорость процесса на первой стадии и приводит к ее росту на второй стадии.

Поскольку изменение V_{O_2} влияет на значения $(R_p/[M])_2$, можно сделать вывод, что реакция протекает в диффузионной области, то есть величина $[O_2]$ устанавливается в результате выравнивания скоростей его растворения и расходования в реакции с растущими радикалами. Поскольку в настоящее время отсутствуют надежные методы определения текущей $[O_2]$, то мы

прибегли к математическому моделированию с целью оценки степени ее изменения по ходу процесса.

Таблица 3. Начальные условия синтеза, средние скорости полимеризации $(R_p/[M])_1$ и $(R_p/[M])_2$ и конверсия мономеров C при времени 300 мин. $[Ct]_0 = 3.5$ М, $T = 95^\circ\text{C}$. Растворитель – о-ксилол.

№	$[AIBN]_0$, М	$V_{O_2} \times 10^3$, М/мин	$(R_p/[M])_1 \times 10^3$, мин ⁻¹	$(R_p/[M])_2 \times 10^3$, мин ⁻¹	C
13	0.01	6.0	1.7 ± 0.5	0.82 ± 0.1	0.26
14		8.4	1.8 ± 0.7	2.07 ± 0.1	0.44
15		12.6	1.9 ± 0.1	4.5 ± 0.7	0.66
16		33.6	4.4 ± 0.6	5.5 ± 0.6	0.75
17		62.4	4.2 ± 0.8	6.8 ± 1.2	0.80
18	0.05	6.0	8.6 ± 1.4	1.8 ± 0.2	0.61
19		8.4	7.4 ± 1.6	3.1 ± 0.3	0.69
20		62.4	6.3 ± 2.4	5.2 ± 0.3	0.81
21	0.10	6.0	12.6 ± 2.6	1.7 ± 0.1	0.70
22		12.6	11.0 ± 3.8	3.8 ± 0.2	0.81

3.2.2 Математическое моделирование процесса окислительной полимеризации стирола

Процесс полимеризации Ст в присутствии кислорода протекает по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением кинетической цепи. Схема механизма окислительной полимеризации Ст составлена в соответствии с современными представлениями о радикально-цепном механизме окисления углеводородов. Схема содержит 29 элементарных реакций и учитывает реакции передачи пероксильным радикалом на растворитель, а также вырожденное разветвление кинетической цепи в результате распада образовавшихся пероксидных групп. Значения констант скоростей элементарных реакций взяты из литературных источников.

При составлении системы дифференциальных уравнений, описывающих мгновенные скорости изменения концентрации всех компонентов, скорость растворения кислорода в жидкости учитывали следующим:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = kV_{O_2}(\gamma p_{O_2} - [O_2])$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от скорости перемешивания и геометрии реакционного сосуда; γ – коэффициент Генри, М/Па; p_{O_2} – парциальное давление O_2 , Па.

Эмпирическим путем были определены величины $k = 15$ М⁻¹ и эффективность инициирования пероксидными и гидропероксидными группами $f = 0.174$, при которых результаты математического моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными. Рассчитанные кинетические кривые (рис. 8) хорошо воспроизводят экспериментальные данные: наблюдается двухстадийность процесса, вторая стадия начинается после ~60 мин при сопоставимых с экспериментом конверсиях мономера, скорость

полимеризации на второй стадии зависит от скорости барботирования кислорода.

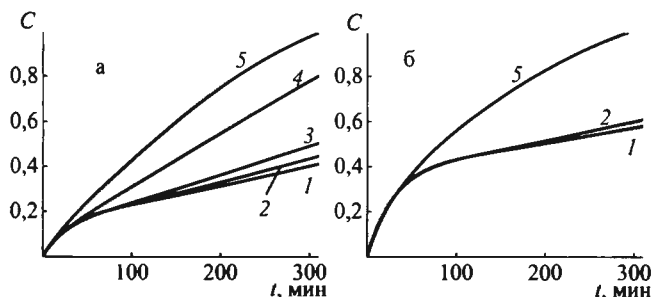


Рис. 8. Рассчитанные временные зависимости «гравиметрической» конверсии мономера при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2), 12.6 (3), 33.6 (4) и 62.4 М/мин (5) и $[AIBN]_0 = 0.01$ (а) и 0.05 М (б).

На рис. 9 показано, как при этом изменяется текущая концентрация растворенного кислорода, значение которой сильно отличается от концентрации кислорода в его насыщенном растворе при данных условиях $[O_2]_{\text{нас}} = \gamma p_{O_2} = 0.0112$ М ($p_{O_2} = 101$ кПа, $T = 95^\circ\text{C}$). При $t = 0$ мин концентрация кислорода в жидкой фазе близка к $[O_2]_{\text{нас}}$ (пунктирная линия на рис. 9). Затем в начале процесса полимеризации ($t < 1$ мин), когда концентрация инициатора высока, $[O_2]$ быстро снижается. Поскольку АИБН интенсивно распадается и его концентрация уменьшается, скорость поглощения кислорода падает, и $[O_2]$ начинает расти. Судя по результатам математического моделирования, в большинстве опытов даже в конце процесса ($t = 300$ мин) $[O_2]$ существенно отличается от $[O_2]_{\text{нас}}$.

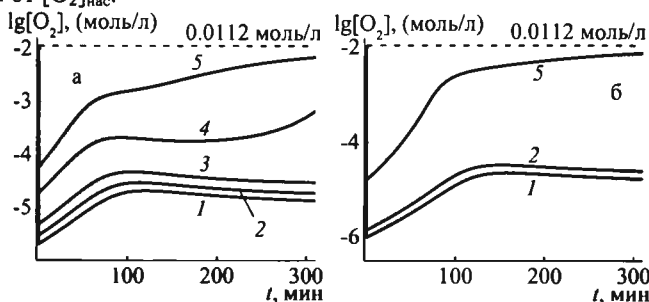


Рис. 9. Рассчитанные зависимости $[O_2]$ от t при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2), 12.6 (3), 33.6 (4) и 62.4 М/мин (5) и концентрации инициатора $[AIBN]_0 = 0.01$ (а) и 0.05 М (б).

3.2.3 Линейные полимеры, полученные окислительной полимеризацией стирола

Молекулярно-массовое распределение

С увеличением V_{O_2} при $[AIBN]_0 = \text{const}$ отчетливо наблюдается снижение средней ММ продуктов реакции (рис. 10). Это связано с ростом $[O_2]$ и усиливающимся влиянием реакции передачи цепи при взаимодействии

пероксильных и алкоксильных радикалов с углеводородами, с одной стороны, и реакции распада образующихся полипероксидов, с другой. Эта тенденция хорошо согласуется с результатами математического моделирования (рис. 11). Наблюдаемая на кинетических кривых полимеризации двухстадийность процесса находит отражение в изменении ММР продуктов по ходу реакции.

Хроматографические кривые полимеров, полученных при невысоких V_{O_2} и $[AIBN]_0 = 0.01$ М (рис. 12а), полимодальные. На первой стадии процесса ($t < 60$ мин) в основном происходит образование высокомолекулярного продукта, ММ которого не изменяются на второй стадии, что указывает на образование преимущественно гомополимера Ст. После израсходования инициатора ($t > 60$ мин) начинается вторая стадия полимеризации, на которой инициаторами служат образовавшиеся к этому времени гидропероксидные и пероксидные группы. Поскольку их количество невелико, скорость зарождения цепи мала и концентрация растворенного кислорода становится выше (рис. 9), то на второй стадии образуются более короткоцепные полимеры. Молекулярные массы в пиках низко- (объем элюирования $V_r = 17 - 17.5$ мл) и высокомолекулярной ($V_r = 14.5$ мл) фракций отличаются в ~ 10 раз.

При наибольшем V_{O_2} (рис. 12б) на первой стадии полимеризации образуется иной по своей природе полимер. Образование высокомолекулярного продукта практически не происходит. Олигомерный продукт, образующийся на первой стадии полимеризации, по-видимому, подвергается деструкции, так как пик на хроматограммах сдвигается в сторону больших объемов элюирования. Такие закономерности указывают на то, что полимерный продукт, образующийся на первой стадии полимеризации при $[AIBN]_0 = 0.01$ М и $V_{O_2} \times 10^3 > 12$ М/мин, содержит в своем составе достаточно большое количество пероксидных групп, по которым происходит разрыв полимерной цепи с формированием более коротких цепей. Проведение процесса при $[AIBN]_0 = 0.05$ М по причине более сильного отличия текущей концентрации кислорода от $[O_2]_{нас}$ даже при относительно

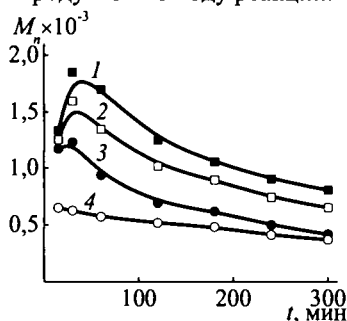


Рис. 10. M_n полимеров, образующихся по ходу окислительной полимеризации Ст при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 8.4 (2), 12.6 (3) и 62.4 М/мин (4) и $[AIBN]_0 = 0.05$ М. $T = 95^\circ\text{C}$.

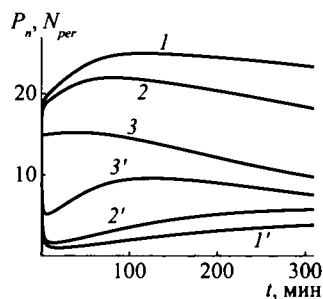


Рис. 11. Рассчитанные средние количества мономерных звеньев P_n (1 – 3) и пероксидных групп N_{per} (1'–3') в полимерной цепи, формирующейся при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (1), 12.6 (2) и 62.4 М/мин (3) и $[AIBN]_0 = 0.05$ М.

высоких V_{O_2} приводит к образованию на первой стадии высокомолекулярного продукта (рис. 13).

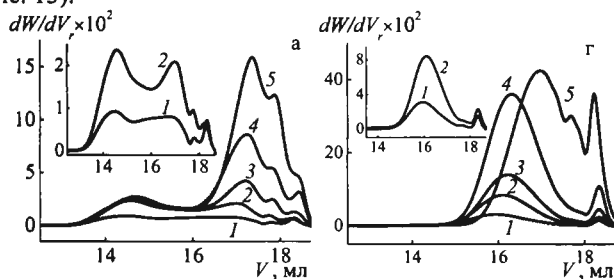


Рис. 12. Хроматографические кривые полимеров, полученных через 15 (1), 30 (2), 60 (3), 180 (4) и 300 мин (5) после начала синтеза при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ (а) и 62.4 М/мин (б). $[АИБН]_0 = 0.01$ М. $T = 95^\circ\text{C}$. Детектор – RI. Площади под кривыми нормированы по конверсии мономера.

ИК-, ЯМР-спектроскопия и элементный анализ

Данные ИК-спектроскопии согласуются с высказанным ранее предположением о том, что на первой стадии процесса образуется преимущественно гомополимер Ст, а на второй стадии образуется полимер, имеющий значительное количество кислородсодержащих групп. Так ИК-спектр полимера, полученного при $[АИБН]_0 = 0.05$ М, $V_{O_2} = 6.0 \times 10^3$ М/мин и $t = 15$ мин, близок к спектру полистирола. С увеличением времени синтеза на спектрах появляются дополнительные полосы поглощения в области 1700 и 1720 см^{-1} , обусловленные наличием карбонильных групп. При времени синтеза 300 мин возрастает интенсивность колебаний обусловленных наличием C=O групп, а также наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 1025 см^{-1} , вероятно, относящаяся к колебаниям $-\text{C}-\text{O}-$ связей пероксидных групп.

На ^1H ЯМР-спектрах полученных полистиролов (рис. 14) присутствуют сигналы α - и β -протонов стирольных звеньев, дезэкранированных $-\text{O}-\text{O}-$ группами (4.0 и 5.3 м.д.), и протонов полистирола не содержащего $-\text{O}-\text{O}-$ групп (1 – 2 м.д.). Из анализа спектров следует, что полимеры, полученные при низких скоростях барботирования кислорода, состоят из протяженных полистирольных блоков со случайными включениями пероксидных групп.

Массовая доля кислорода в составе полимера (ω_{O_2}) симбатна концентрации кислорода в жидкой фазе (рис. 9). С увеличением времени синтеза, а так же уменьшением $[АИБН]_0$ массовая доля кислорода в составе полимера возрастает (рис. 15).

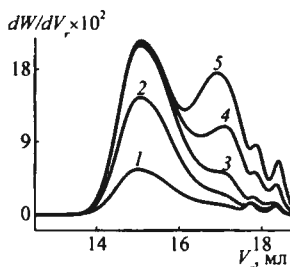


Рис. 13. Хроматографические кривые полимеров, полученных при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ М/мин и $t = 15$ (1), 30 (2), 60 (3), 180 (4) и 300 мин (5). $[АИБН]_0 = 0.05$ М. $T = 95^\circ\text{C}$. Детектор – RI. Площади под кривыми нормированы по конверсии мономера.

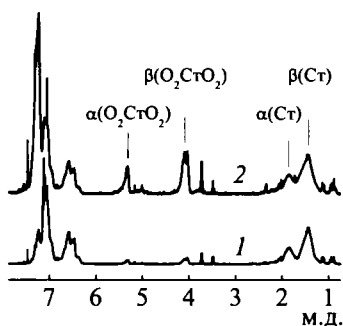


Рис. 14. 500 МГц ^1H ЯМР-спектры линейных полистиролов, полученных при $V_{\text{O}_2} \times 10^3 = 12.6$ (1), 62.4 М/мин (2), $[\text{АИБН}]_0 = 0.05$ М и $t = 15$ мин. Растворитель - CDCl_3 .

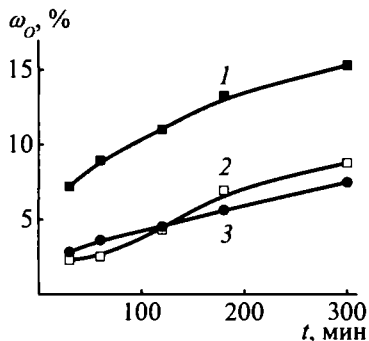


Рис. 15. Зависимость массовой доли кислорода (w_{O}) в составе полимеров, полученных при $[\text{АИБН}]_0 = 0.01$ (1), 0.05 (2) и 0.10 М (3), от времени синтеза. $V_{\text{O}_2} \times 10^3 = 6.0$ М/мин

Термическая стабильность

Данные ИК-спектроскопии и элементного анализа указывают на наличие пероксидных групп в полученных полимерах, поэтому ТГА-методом была изучена их термическая стабильность и определено содержание пероксидных групп. Основные особенности разложения разветвленных полимеров, полученных при высоких V_{O_2} (≈ 0.46 М/мин), характерны и для разложения линейных полимеров, полученных полимеризацией Ст при значительно меньших V_{O_2} . Пероксидные группы, находящиеся в составе полимерной цепи, интенсивно разлагаются при температуре выше 100°C , что выражается в увеличении скорости деструкции, сопровождающейся выделением тепла и образованием формальдегида.

С помощью ДСК было определено содержание пероксидных групп в полученных полимерах. При увеличении $[\text{АИБН}]_0$ количество пероксидных групп в составе полимеров снижается. Полимеры, полученные при низких V_{O_2} и высоких концентрациях инициатора, особенно образующиеся на первой стадии процесса (опыт №18, табл. 3), практически не содержат пероксидных групп $[\text{O-O}] = 0.3 \times 10^{-3}$ моль/г.

Таким образом, показано, что радикальная полимеризация Ст при относительно низких V_{O_2} протекает в диффузионном режиме, при этом $[\text{O}_2]$ на несколько порядков меньше $[\text{O}_2]_{\text{нас}}$. Такой режим полимеризации обеспечивает получение полимера с ультракороткими цепями и относительно высокой термической стабильностью. Согласно полученным данным о составе и структуре синтезированных линейных полимеров синтез высокоразветвленных полимеров с низким содержанием пероксидных групп необходимо проводить при умеренных концентрациях инициатора ($[\text{АИБН}]_0 \approx 0.05$ М) и низких расходах кислорода ($V_{\text{O}_2} \approx 6.0 \times 10^{-3}$ М/мин).

3.3 Радикальная сополимеризация стирола и дивинилбензола при низких скоростях барботирования кислорода

С целью получения полимеров с низким содержанием пероксидных групп эксперименты, описанные в данном разделе, проводили при невысоких скоростях подачи кислорода. Для этого через реакционную смесь барботировали азотно-кислородную смесь с объемной долей кислорода $\Omega_{O_2} = 5\%$ (опыты 1-4, табл. 4) и чистый кислород (опыты 5-8, табл. 4).

3.3.1 Кинетика радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола при низких скоростях барботирования кислорода

Кинетические кривые окислительной сополимеризации Ст и ДВБ (кривые 2 – 5, рис. 16) незначительно отличаются от кривых окислительной полимеризации Ст (кривая 1, рис. 16). Как и в случае окислительной полимеризации Ст можно выделить две стадии процесса, причина появления которых описана в разделе 3.2. В случаях, когда наблюдалось гелеобразование, последняя экспериментальная точка соответствует моменту гелеобразования C_g .

Таблица 4. Начальные условия проведения окислительной сополимеризации Ст и ДВБ и конверсия мономеров C_g в момент гелеобразования $t_{кон.}$ $[АИБН]_0 = 0.05\text{ М. } T = 95^\circ\text{C.}$

№	$V_{O_2} \times 10^3$, М/мин	$[M_2]_0/[M_1]_0$	$t_{кон.}$ мин	C_g^{**}
23	1.7	3/100	300	—
24		6/100	110	0.56
25		8/100	45	0.37
26		11/100	35	0.35
27	6.0	8/100	300	—
28		11/100	65	0.48
29		14/100	60	0.44
30		20/100	35	0.32

* В опытах 23-26 через реакционную массу барботировали азотно-кислородную смесь ($\Omega_{O_2} = 5\%$ об.%). Скорость подачи кислорода $V_{O_2} = V_{смеси} \Omega_{O_2}$; где $V_{смеси}$ – скорость барботирования азотно-кислородной смеси (М/мин).

** Критическую конверсию гелеобразования определяли по кинетической кривой в момент $t_{кон.}$. В опытах 23 и 27 гелеобразования не наблюдали.

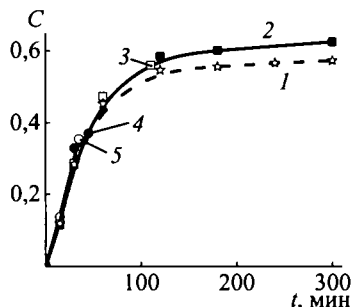


Рис. 16. Кинетические кривые (а) радикальной сополимеризации Ст и ДВБ $[M_2]_0/[M_1]_0 = 0/100$ (1), 3/100 (2), 6/100 (3), 8/100 (4) и 11/100 (5) при скорости подачи кислорода $V_{O_2} \times 10^3 = 1.7\text{ М/мин. } [АИБН]_0 = 0.05\text{ М. } T = 95^\circ\text{C.}$

3.3.2 Разветвленные полимеры, полученные при низких скоростях барботирования кислорода

Молекулярно-массовое распределение

Как и в случае разветвленных полимеров, полученных при высоких V_{O_2} , для полученных полимеров характерно значительное отличие ММ

определенных одно- и двухдетекторным методами. Полимеры, полученные при $V_{O_2} \times 10^3 = 1.7$ М/мин, $[M_2]_0/[M_1]_0 = 8/100$ и $C/C_g \approx 0.89$ ($t = 30$ мин, опыт № 25, табл. 4), имеют среднечисленную и средневесовую молекулярные массы ($M_n^{LS} = 6000$, $M_w^{LS} = 148900$), определенные двухдетекторным методом, что в 1.5 и 25 раз соответственно выше молекулярных масс, определенных однодетекторным методом ($M_n^{RI} = 3900$, $M_w^{RI} = 6100$). Для полимеров, полученных при $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ М/мин и большем содержании разветвителя (ДВБ) это различие еще значительнее. Например, при $[M_2]_0/[M_1]_0 = 11/100$, $C/C_g \approx 0.97$ ($t = 60$ мин, опыт № 28, табл. 4) $M_n^{RI} = 3000$, $M_w^{RI} = 208000$, $M_n^{LS} = 233000$, $M_w^{LS} = 1395000$.

Представляет большой интерес сравнение полимеров, образующихся при разной степени приближения к критическим условиям гелеобразования. На рис. 17 показано изменение ММР полимеров, полученных при разном соотношении Ст и ДВБ и одинаковом времени синтеза. Видно, что при увеличении содержания ДВБ и, соответственно, степени приближения к критическим условиям гелеобразования растет содержание высокомолекулярной фракции, отождествляемой с высокоразветвленными макромолекулами. К последним мы относим макромолекулы, состоящие из семи и более ППЦ, которые характеризуются теоретическим фактором Зимма меньше 0.5.

На хроматограммах разветвленных полимеров можно выделить моду с молекулярной массой ~ 12000 , что соответствует объему элюирования ~ 15 мл (рис. 17). По-видимому, данная мода относится к ППЦ, поскольку она присутствует на хроматограммах уже через 30 мин после начала синтеза (кривая 1, рис. 17), имеет наименьшую молекулярную массу и близка к хроматограмме линейного полимера, полученного при гомополимеризации стирола в аналогичных условиях. Исходя из того, что молекулярная масса ППЦ равна ~ 12000 , содержание высокоразветвленных макромолекул в полимерах, выделенных вблизи гель-точки (кривая 3 рис. 17а), составляет ~ 30 мас. %.

Используя детектор многоуглового светорассеяния, была построена зависимость молекулярной массы от времени элюирования для линейного (кривая 1, рис. 18), слаборазветвленного (кривая 2, рис. 18) и высокоразветвленного полимеров (кривая 3, рис. 18), полученных при одном времени синтеза и V_{O_2} . Для линейного полимера (кривая 1, рис. 18),

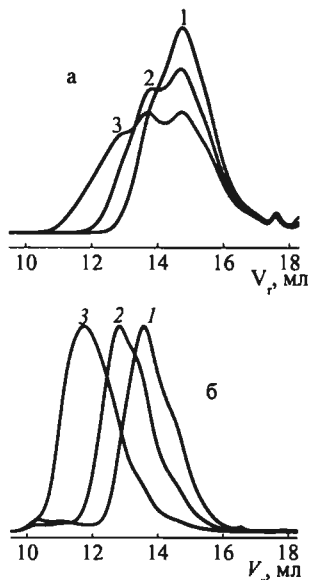


Рис. 17. Хроматографические кривые полимеров, полученных при $[M_2]_0/[M_1]_0 = 3/100$ (1), $6/100$ (2), $8/100$ (3) и $t = 30$ мин, детектируемые RI (а) и MALLS (б). $V_{O_2} \times 10^3 = 1.7$ М/мин. «а» - площади под кривыми нормированы к единице.

представляющего собой аналог ППЦ, характерна линейная зависимость $\lg M$ от времени элюирования, которая совпадает с зависимостью, полученной для полистирольных стандартов (кривая 4, рис. 18). Зависимость $\lg M$ от V_r для слаборазветвленного полимера в области молекулярных масс, близких к молекулярной массе ППЦ ($V_r \approx 15 - 17$ мл), также носит линейный характер. Отклонение от линейной зависимости наблюдается в области молекулярных масс выше молекулярной массы ППЦ ($V_r < 15$ мл). При этом с увеличением молекулярной массы полимера, а значит и количества ППЦ, образующих макромолекулу, отклонение становится более значительным. Нелинейная зависимость $\lg M$ от V_r обусловлена разветвленной структурой макромолекул, состоящих из нескольких ППЦ и имеющих более компактные размеры макромолекулярного клубка в растворе по сравнению с линейным аналогом. В случае высокоразветвленного полимера (кривая 3, рис. 18), полученного вблизи гели-точки, отклонение от линейной зависимости значительно по сравнению со слаборазветвленным полимером, что указывает на более существенное уменьшение объема высокоразветвленных макромолекул в растворе.

На хроматограммах высокоразветвленного полимера (кривая 3, рис. 18) в интервале $V_r = 14 - 18$ мл $\lg M$ практически не зависит от V_r . Для того, чтобы исключить возможность агрегации макромолекул, данный полимер был исследован при температуре 70°C в N-метил-пирролидоне с добавкой 1 мас.% LiCl. Однако и в этом случае зависимость $\lg M$ от V_r в области больших времен элюирования также отсутствует. Отсутствие зависимости $\lg M$ от V_r обусловлено, по-видимому, тем, что при $V_r = 14 - 18$ мл вместе с ППЦ элюируются разветвленные макромолекулы, имеющие близкий гидродинамический радиус, но состоящие из двух или более ППЦ.

Элементный анализ и озонлиз

Массовая доля кислорода в полимерах, полученных при $V_{O_2} \times 10^3 = 1.7$ и 6.0 М/мин, несколько выше, чем в линейных полимерах, полученных в аналогичных условиях, однако, при конверсии близкой к конверсии гелеобразования все-таки остается невысокой $\omega_{O_2} = 1.5 - 5.5$ мас. %.

Данные, полученные методом озонлиза, указывают, что с самого начала процесса полимерный продукт содержит достаточно высокое количество «подвешенных» двойных связей (около 14 двойных связей на макромолекулу),

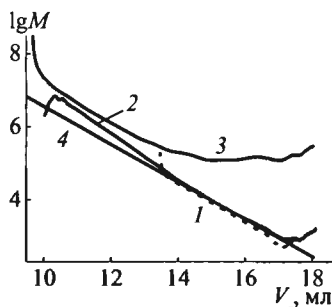


Рис. 18. Зависимость логарифма ММ, определенной двухдетекторным методом, от времени элюирования для полимеров, полученных при $[M_2]/\alpha[M_1]_0 = 0/100$ (1), $8/100$ (2) и $11/100$ (3) и $t = 60$ мин, а также калибровочная зависимость (4), используемая при расчете молекулярных масс одностекторным методом. $V_{O_2} \times 10^3 = 6.0$ М/мин.

сопоставимое с мольным соотношением Ст и ДВБ в исходной смеси. Эти результаты получены на примере системы, в которой гелеобразование не наблюдается. В случаях, когда гелеобразование имело место, для исследования полимеров методом озонлиза не удавалось выделить продукт в сухом виде. Даже многократно переосажденный полимер, полностью растворимый после процедур переосаждения, при сушке до полного испарения растворителя/осадителя превращался в нерастворимый сетчатый полимер, так как присутствующие в составе полимера пероксидные группы инициируют полимеризацию по «подвешенным» двойным связям, содержание которых, по-видимому, намного больше, чем в полимерах, полученных в системах, протекающих без гелеобразования. То есть расходование «подвешенных» двойных связей по реакции внутримолекулярной циклизации не является доминирующим.

Термическая стабильность

Термическая деструкция полученных полимеров протекает по механизму характерному для линейных и разветвленных полимеров, полученных ранее. Используя данные ДСК и значение энтальпии разложения полипероксида стирола было рассчитано содержание пероксидных групп в синтезированных полимерах, которое составляет $(0.3 - 1.1) \times 10^{-3}$ моль/г. Поскольку гелеобразование наблюдается в основном на первой стадии процесса, то есть при времени синтеза около 60 мин, то разветвленные полимеры, выделенные вблизи геля-точки, содержат незначительное количество пероксидных групп $(0.1-0.4) \times 10^{-3}$ моль/г.

В Заключении и Выводах диссертации подведены основные итоги исследования.

В Приложении приведена система дифференциальных уравнений, описывающих мгновенные скорости изменения концентрации компонентов реакционной массы, составленная в соответствии со схемой окислительной полимеризации Ст.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показана возможность получения высокоразветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации, в основу которого положен принцип использования молекулярного кислорода как регулятора длины первичной полимерной цепи. Разработанный на примере сополимеризации стирола и дивинилбензола подход позволяет получать полимеры с регулируемым молекулярно-массовым распределением, степенью разветвления и содержанием пероксидных групп, определяющим термическую стабильность полимеров и их область применения.

2. Установлено, что при высокой скорости барботирования кислорода (0.5 моль/л мин) и температуре 95°C, обеспечивающей высокую скорость генерирования свободных радикалов за счет быстрого распада инициатора (2,2'-азо-бис-изобутиронитрил) и пероксидных групп, содержащихся в основной

цепи образующегося полимера, трехмерная радикальная полимеризация протекает без гелеобразования даже при мольном избытке дивинилбензола по отношению к стиролу. При этом образуются высокоразветвленные полимеры с практически регулярным чередованием мономерных звеньев и пероксидных групп.

3. Предложен метод получения разветвленных полимеров с редкими включениями пероксидных групп, основанный на том же принципе использования кислорода, но при низких его концентрациях. На примере окислительной полимеризации стирола показано, что при скоростях барботирования кислорода, сниженных на один-два порядка, процесс протекает в две стадии. На первой стадии образуется гомополимер стирола с малым содержанием пероксидных групп. На второй стадии полимеризации, протекающей с меньшей скоростью, образуется более низкомолекулярный полимер с кислородсодержащими функциональными группами (пероксидные, гидроксильные, карбонильные и др.).

4. Разработана математическая модель процесса окислительной полимеризации стирола, учитывающая непрерывное поступление газообразного кислорода и его растворение в жидкой фазе, которая хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Результаты математического моделирования показали, что в экспериментальных условиях данной работы реализуется диффузионный режим, при котором на первой стадии процесса концентрация растворенного кислорода на несколько порядков ниже его концентрации в насыщенном растворе, что и позволяет получать короткоцепные гомополимеры с низким содержанием пероксидных групп.

5. Впервые определена зависимость величины критической конверсии гелеобразования при окислительной сополимеризации стирола и дивинилбензола от мольного соотношения мономеров и концентрации растворенного кислорода и показано, что при увеличении концентрации кислорода в пределах $\sim 10^{-6}$ – 10^{-4} моль/л критическая конверсия гелеобразования растет.

6. Установлено, что разветвленные полимеры, образующиеся вблизи гель-точки, содержат ~ 30 мас.% высокоразветвленных макромолекул, состоящих из семи и более первичных полимерных цепей. При разделении таких полимеров методом эксклюзионной хроматографии в сочетании с детектором многоуглового светорассеяния обнаружена независимость молекулярной массы от объема элюирования в области объемов характерных для элюирования первичных полимерных цепей.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Курочкин С.А., Силантьев М.А., Перепелицина Е.О., Березин М.П., Батурина А.А., Грачев В.П., Королев Г.В. Синтез высокоразветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации в

присутствии кислорода // Высокомолек. соед. Б. 2012. Т. 54. № 4. С. 623 – 634.

2. *Силантьев М. А., Курочкин С. А., Перепелицина Е. О., Грачев В. П.* Радикальная полимеризация в присутствии кислорода – новый перспективный способ синтеза высокоразветвленных полимеров // Институт проблем химической физики, 2011. Ежегодник. 2012. С. 91 - 101.
3. *Силантьев М.А., Курочкин С.А., Батурина А.А., Перепелицына Е.О., Березин М.П., Грачев В.П., Королев Г.В.* Особенности синтеза сверхразветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей XVI Всерос. конф., Ч. 1. Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009. С. 258 – 261.
4. *Силантьев М.А., Курочкин С.А., Грачев В.П., Королев Г.В.* Сетчатые полимеры, полученные трехмерной радикальной полимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля в присутствии сверхразветвленного макроинициатора // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей XVI Всерос. конф. Ч. 1. Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009. С. 262 – 265 .
5. *Силантьев М.А., Курочкин С.А., Перепелицина Е.О., Грачев В.П.* Молекулярно-массовое распределение и элементный состав полимера, полученного радикальной полимеризацией стирола в присутствии разных концентраций кислорода // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей XVII Всерос. конф. Ч. 1. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. С. 163 - 166.
6. *Силантьев М.А.* Сверхразветвленные макроинициаторы, полученные трехмерной радикальной полимеризацией в присутствии кислорода // Материалы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» [Электронный ресурс] М.: МАКС Пресс, 2009.
7. *Силантьев М.А., Курочкин С.А., Батурина А.А., Перепелицына Е.О., Березин М.П., Грачев В.П., Королев Г.В.* Особенности синтеза сверхразветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщ. XVI Всерос. конф., 29 июня – 4 июля 2009г. Йошкар-Ола, 2009. С. 202.
8. *Силантьев М.А., Курочкин С.А., Грачев В.П., Королев Г.В.* Сетчатые полимеры, полученные трехмерной радикальной полимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля в присутствии сверхразветвленного макроинициатора // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщ. XVI Всерос. конф., 29 июня – 4 июля 2009г. Йошкар-Ола, 2009.С. 203.
9. *Силантьев М. А., Курочкин С.А., Батурина А. А., Перепелицина Е.О., Березин М.П., Грачев В.П., Королев Г.В.* Получение функционализированных сверхразветвленных полимеров трехмерной радикальной полимеризацией в присутствии кислорода // Олигомеры-2009:

тезисы докладов X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград, 2009. С. 92.

10. *Силантьев М.А., Курочкин С.А.* Синтез разветвленных сополимеров стирола и дивинилбензола методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода // Материалы докладов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2010» [Электронный ресурс] М.: МАКС Пресс, 2010.
11. *Силантьев М.А., Курочкин С.А., Батурина А. А., Перепелицина Е.О., Березин М.П., Грачев В.П., Королев Г.В.* Получение сверхразветвленных кислородсодержащих полимеров трехмерной радикальной сополимеризацией стирола и дивинилбензола в присутствии кислорода // Материалы докладов V Всероссийской каргинской конференции «Полимеры - 2010» [Электронный ресурс] 2010.
12. *Силантьев М.А., Курочкин С.А., Перепелицина Е.О., Грачев В.П.* Молекулярно-массовое распределение и элементный состав полимера, полученного радикальной полимеризацией стирола в присутствии разных концентраций кислорода // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. тезисов, докладов и сообщений на XVII Всерос. конф. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. С. 178.
13. *Силантьев М.А., Курочкин С.А.* Новый подход к синтезу высокоразветвленных полимеров трехмерной радикальной полимеризацией // Материалы докладов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2011» [Электронный ресурс] М.: МАКС Пресс, 2011.
14. *Силантьев М.А., Курочкин С.А., Перепелицина Е.О., Грачев В.П.* Радикальная полимеризация в присутствии кислорода — новый перспективный способ синтеза высокоразветвленных полимеров // Успехи химической физики: Сб. тезисов докладов на Всероссийской молодежной конференции, 21 – 23 июня 2011 г. Черноголовка, ИПХФ РАН, 2011. С. 175.
15. *Силантьев М.А., Курочкин С.А.* Исследование влияния природы растворителя на процесс окислительной полимеризации стирола и свойства образующихся полимеров // Материалы докладов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2012» [Электронный ресурс] М.: МАКС Пресс, 2012. С. 149.

Заказ № 86-А/10/2012 Подписано в печать 18.10.2012 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,2



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: zak@cfr.ru

